

534,756

10/534756

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年5月27日 (27.05.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/043690 A1(51) 国際特許分類:
A61J 1/00, B65D 30/02, 65/40

B32B 15/04,

進 (NIWA,Susumu) [JP/JP]; 〒102-0084 東京都千代田区二番町11番地5 株式会社細川洋行内 Tokyo (JP).

(21) 国際出願番号:

PCT/JP2002/011878

(74) 代理人: 北澤 一浩, 外 (KITAZAWA,Kazuhiro et al.); 〒113-0034 東京都文京区湯島3丁目37番4号 シグマ湯島ビル6階 Tokyo (JP).

(22) 国際出願日:

2002年11月14日 (14.11.2002)

(25) 国際出願の言語:

日本語

(26) 国際公開の言語:

日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社細川洋行 (KABUSHIKI KAISHA HOSOKAWA YOKO) [JP/JP]; 〒102-0084 東京都千代田区二番町11番地5 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) 出願人 および

(72) 発明者: 西山勝廣 (NISHIYAMA,Katsuhiko) [JP/JP]; 〒300-1622 茨城県北相馬郡利根町布川2090-49 Ibaraki (JP). 阿部正彦 (ABE,Masahiko) [JP/JP]; 〒278-0017 千葉県野田市大殿井58-71 Chiba (JP).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 久下 鑑蔵 (KUGE,Raizo) [JP/JP]; 〒102-0084 東京都千代田区二番町11番地5 株式会社細川洋行内 Tokyo (JP). 丹羽

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: MULTILAYER SHEET AND PACKAGING MATERIAL FOR FOOD, MEDICINE, AND TOOL FOR FOOD, MEDICINE, AND TOOL

(54) 発明の名称: 複層シート及び該複層シートにより構成される食品用又は医薬品用又は器具用包材

(57) Abstract: A multilayer sheet harmless to human beings, having a certain gas-barrier property, and comprising an easily-produced metal film layer and a packaging material made of the multilayer sheet. The multilayer sheet is composed of at least a resin film layer and a metal film layer of magnesium or a magnesium alloy integrally formed on the resin film layer by evaporation, electron beam, or sputtering. Magnesium is harmless to human beings, and therefore such a multilayer sheet can be preferably used as a material of a food or medicine bag.

(57) 要約: 人体に無害であり、一定のガス遮断性を備え、製造の容易な金属フィルム層を備えた複層シート、及びこの複層シートで構成される包材である。樹脂製フィルム層と、樹脂製フィルム層上に一体化されたマグネシウム又はマグネシウム合金よりなる金属フィルム層を少なくとも備えた複層シートであり、金属フィルム層は、蒸着法又は電子ビーム法又はスパッタ法等によって樹脂製フィルム層上に形成される。マグネシウムは人体にとっても無害であるため、かかる複層シートを食品や医薬品封入用の袋体の材料に用いるのが好適である。

WO 2004/043690 A1

明 細 書

複層シート及び該複層シートにより構成される食品用又は医薬品用又は器具用包材

5

技術分野

本発明は、複層シート及びその複層シートにより構成される食品又は医薬品又は器具用包材（パッケージ体）に関する。

10 背景技術

基材層である樹脂製フィルム層と、樹脂製フィルム層上にラミネート等により一体化された金属フィルム層による複層シートは公知であり、従来より金属フィルム層としてアルミニウムやアルミニウム合金製のフィルムが用いられている。一般にアルミニウムフィルムは、圧延機で極薄のフォイル状に延ばされ、樹脂フィルムの表面に接合される。かかる複層シートは、食品や医薬品及び器具の包装用に広く用いられる。アルミニウムフィルムが備えるガス遮断性により、封入物の劣化を防止できるからである。

しかし、近年アルミニウム自体の人体に対する有害性に関して、徐々に医学的データが明らかになってきており、また省資源の観点からもアルミニウムフィルムに代わる金属フィルム層の出現が望まれていた。しかし、アルミニウムフィルムと同等又はそれ以上のガス遮断性を備え、かつ安価で人体に対して安全な金属フィルムを備えた複層シートは、今日まで提供されていない。

そこで本発明は人体に無害であり、一定のガス遮断性を備え、かつ製造の容易な金属フィルム層を備えた複層シート、及びこの

複層シートで構成される包材を提供することを目的とする。

発明の開示

上記目的を達成するために、本発明は、基材層と、該基材層上に一体化された金属フィルム層を少なくとも備える複層シートにおいて、該金属フィルム層は、マグネシウム又はマグネシウム合金製である複層シートを提供している。かかる複層シートによれば、金属フィルム層がマグネシウム又はマグネシウム合金製であるため、人体に無害であるとともに、アルミニウムの代替え資源としての目的にかなひ、かつ一定のガス遮断性を備えることができる。

ここで、該金属フィルム層は、蒸発法又は蒸着法又は電子ビーム法又はスパッタ法によって、該基材層上に形成されるのが好ましい。かかる複層シートによれば、金属フィルム層が、蒸発法又は蒸着法又は電子ビーム法又はスパッタ法によって、基材層上に形成でき、従来の蒸着設備等が変更を要することなく利用でき、金属フィルム層を容易に形成することができる。なお、蒸着法を採用するとき、容器の真空度を数mmHg乃至 10^{-8} mmHgと広範囲に設定でき、成膜条件の自由度を増すことができる。更にマグネシウム合金においても、真空条件の設定により、非常に純度の高い純マグネシウム（99.99～99.999%）フィルム層を形成することができる。

本発明は更に、基材層と、該基材層上に一体化された金属フィルム層を備える複層シートにより少なくとも構成される食品又は医薬品又は器具用包材において、該金属フィルム層は、マグネシウム又はマグネシウム合金製である食品用又は医薬品用又は器具用包材を提供している。かかる食品用又は医薬品用又は器具用包材によれば、上記と同様に、金属フィルム層がマグネシウム又はマグネシウム合金製であるため、人体に

無害であるとともに、アルミニウムの代替え資源としての目的にかない、かつ一定のガス遮断性を備えることができる。

ここで、該金属フィルム層は、蒸発法又は蒸着法又は電子ビーム法又はスパッタ法によって、該基材層上に形成されるのが好ましい。かかる

5 食品用又は医薬品用又は器具用包材によれば、上記と同様に、金属フィルム層が、蒸発法又は蒸着法又は電子ビーム法又はスパッタ法によって、

10 基材層上に形成でき、従来の蒸着設備等が変更を要することなく利用でき、金属フィルム層を容易に形成することができる。なお、蒸着法を採用するとき、容器の真空度を数mmHg乃至 10^{-8} mmHgと広範囲に

15 設定でき、成膜条件の自由度を増すことができる。更にマグネシウム合金においても、真空条件の設定により、非常に純度の高い純マグネシウム(99.99~99.999%)フィルム層を形成することができる。

発明を実施するための最良の形態

15 本発明の実施の形態による複層シートについて説明する。複層シートは、基材層である樹脂フィルム層と、樹脂フィルム層上に形成されたマグネシウムフィルム層とにより構成される。ここで樹脂フィルム層は、厚さ $0.1\mu\text{m}$ 乃至 2mm の公知のプラスチック材料からなり、例えば、

20 ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、フッ素樹脂、ポリカーボネート、ポリエステル、ポリアミド、塩酸ゴム、イオノマー、ポリイミド、ポリウレタン、耐熱エンジニアリングフィルム、ポリエチレンテレフタレート、1,4-シクロヘキシレンジメチルテレフタレート、ポリビニルフロライド、ポリテトラフロロエチレン、セロハン、セルロースソージウムグリユレート、ゼラチン、セルローストリアセテート、ポリメチル

25 メタクリレート、セルローズジアセテート、硬質塩化ビニルがある。耐

熱エンジニアリングフィルムとしては、例えば、ポリフェニレンサルファイド (PPS)、ポリアリレート (PA_r)、ポリスルホン (PSF)、ポリエーテルエーテルケトン (PEEK)、ポリエーテルイシド (PEI) 等である。

- 5 マグネシウムフィルム層は、厚さ 5 Å 乃至 1000 Å のマグネシウム単体、又はマグネシウムと他の金属や元素との合金製であり、他の金属としては、Ag、Al、Au、Ba、Bi、Ca、Ce、Co、Cr、Cu、Fe、Gd、Ge、H、Hf、Hg、In、Ir、K、La、Li、Mn、Mo、N、Na、Ni、O、Os、P、Pb、Pd、Pr、
- 10 Pt、Pu、Rh、S、Sb、Se、Si、Sn、Sr、Te、Th、Ti、Tl、U、W、Y、Zn、Zr、RE 等がある。例えば 2 元合金としては、Mg-Ag、Mg-Al、Mg-Au、Mg-Ba、Mg-Bi、Mg-Ca、Mg-Ce、Mg-Co、Mg-Cr、Mg-Cu、Mg-Fe、Mg-Gd、Mg-Ge、Mg-H、Mg-Hf、Mg-
- 15 Hg、Mg-In、Mg-Ir、Mg-K、Mg-La、Mg-Li、Mg-Mn、Mg-Mo、Mg-N、Mg-Na、Mg-Ni、Mg-O、Mg-Os、Mg-P、Mg-Pb、Mg-Pd、Mg-Pr、Mg-Pt、Mg-Pu、Mg-Rh、Mg-S、Mg-Sb、Mg-Se、Mg-Si、Mg-Sn、Mg-Sr、Mg-Te、Mg-Th、
- 20 Mg-Ti、Mg-Tl、Mg-U、Mg-W、Mg-Y、Mg-Zn、Mg-Zr 等がある。また 3 元以上のマグネシウム合金としては、Mg-Al-Mn、Mg-Al-Mn-Zn、Mg-Al-Mn-RE、Mg-Al-Mn-Si、Mg-Mn-Zn、Mg-Mn-Zn-Cu、Mg-Th-Zr、Mg-Th-Zn-Zr、Mg-Zn-RE、Mg
- 25 -Zn-Zr-RE、Mg-Zr-Y-RE 等がある。その他 5 元以上のマグネシウム合金であつてもよい。

マグネシウムは人体に対して無害であり、むしろ人体の代謝作用にとって必須の元素である。また本発明者等は、マグネシウムの純度を高めると腐食しにくいことを見いだした。そこで、マグネシウムフィルムを備えた複層シートを食品包装用の袋体や、医薬品の包装材料、注射器などの医療機器の包装材料として用いることは極めて有益である。

次にマグネシウムフィルムの成膜方法について説明する。本実施の形態では、蒸着法によって、ベースフィルムとなる樹脂フィルム上にマグネシウムフィルムを形成する。一般に蒸着は、高真空に排気した容器内で、成膜しようとする材料を加熱して蒸発させ、対向する基板面上に積もらせて膜を堆積する方法である。ここで、マグネシウムを成膜材料とした場合に、ロータリーポンプ等の真空ポンプを用いて容器を 10^{-3} mmHg 程度に真空引きしたとき、マグネシウムの融点である 650°C よりもはるかに低い 300°C 程度の加熱温度で、マグネシウムが瞬時にガス化し、そのことにより膜が強固となると共にベースフィルムに対して高い接着力が得られる。そして不純物を含むマグネシウムや、マグネシウム合金を用いてこのような蒸着を行うと、マグネシウムが優先的にガス化して、成膜された材料は、マグネシウムの純度が極めて高いことがわかった。したがって、マグネシウム本来の性質を期待する場合には、蒸着法による成膜が有効であることがわかった。

また、蒸着法での成膜材料としてマグネシウム合金を用いる場合には、合金の融点を低下させることができる。従って、容器内の真空度を適切に設定することによって、上述した加熱温度 (300°C) よりも更に低い温度でも、マグネシウムがガス化できる。よって必要に応じ、例えば、被蒸着材である樹脂フィルムの融点等を勘案して、所望のマグネシウム合金を選択すればよい。

また容器の真空度の範囲が、数 mmHg 乃至 10^{-8} mmHg と広範囲

にわたって、マグネシウムやマグネシウム合金の蒸着が可能であり、成膜条件の自由度を増すことができる。

次にスパッタ法（イオンプレーティング法）によるマグネシウム又はマグネシウム合金フィルムの成膜について説明する。スパッタ法は一對の電極間でプラズマを発生し、陰極上に置いたターゲット（マグネシウム材料）をプラズマ中のイオンではじき飛ばし、対向する陽極上に置いた基板である樹脂フィルム上に膜を堆積する方法である。放電ガスとしては、アルゴンが一般に用いられる。この方法では、上述した蒸着法のように、マグネシウムが優先的に樹脂フィルムに付着することはなく、ターゲットの原材料がそのまま樹脂フィルムに付着する。よって、マグネシウム合金の組成をそのままフィルム材料とするときは、スパッタ法を採用するのが好ましい。またスパッタ法によれば、上述した蒸着法よりも基板である樹脂フィルムに対する剥離強度が高くなる点で有利である。

電子ビーム法によるマグネシウム又はマグネシウム合金フィルムの成膜は、タングステンフィラメントから発生した電子を数kVの電圧で加速して蒸着材料であるマグネシウム又はマグネシウム合金に照射して加熱し、マグネシウム等をガス化させる方法である。電子ビーム法によれば、マグネシウム合金となりにくいものでも成膜が可能となる。また、蒸発する割合が向上するとともに、成膜強度を高めることができるという利点がある。

次に、マグネシウム合金を用い、樹脂フィルムに蒸着した具体例について説明する。ベースフィルムは、厚さ12 μ mのポリエステルであり、用いた合金の組成は以下のとおりであった。

純マグネシウム (98%)

純マグネシウム (99.6%)

CM10合金 Mg + Cu (1.5%) + Mn (0.5%) + Al, Si

CM31合金 Mg + Cu (3%) + Mn (1%) + Al, Si

AZ91R合金 Mg + Al (9%) + Zn (0.6%) + Mn, Si

5 AM60R合金 Mg + Al (6%) + Mn (0.3%) + Zn, Si

上記の合金を被膜材料として用い、以下の蒸着の条件でベースフィルム上に約400 Åのマグネシウム蒸着被膜を形成した。得られた被膜の表面金属のほとんどがMgであることが判明した。また同様な条件で酸化アルミニウムや酸化ケイ素の蒸着も行った。なお以下の条件は、アルミニウム被膜の蒸着の条件でもあるため、温度はやや高めであり、真空度はやや低めとなっている。

温度： 500～600℃

真空度：2, 5 × 10⁻⁴ mmHg

速度： 100 m/分

15 得られた複層シートについてバリア性の評価を行った。MOCON法により、雰囲気温度40℃、相対湿度90%RHのときの水蒸気透過率 (g/m²・day) と、同様にMOCON法による雰囲気温度20℃、相対湿度0%RHのときの酸素透過率 (cc/m²・day) を測定した。その結果を以下の表に示す。

膜材料	水蒸気透過率	酸素透過率
純マグネシウム (98%)	1.0	0.1
純マグネシウム (99.6%)	1.0	0.1
CM10合金	1.3	0.1
CM31	3.4	0.1
AZ91R	1.3	0.1
AM60R	1.4	0.1
Al ₂ O ₃	1.5	1.5
SiO _x	1.0	1.0

上記の表から明らかなように、本実施の形態による複層シートは、酸化アルミや酸化ケイ素蒸着による複層シートと比較しても、極めて良好な水蒸気透過率と酸素透過率を具備していることが判った。

本発明による複層シートや、複層シートにより構成される包材は上述した実施の形態に限定されず、特許請求の範囲に記載した範囲で種々の変形や改良が可能である。例えば、上述した複層シートの一面側に樹脂フィルム、紙等のフィルムを更にラミネートして、3層以上の多層構造のシートとしてもよい。また、基材層は、樹脂製フィルムに限定されず、紙等であってもよい。

10 また成膜法として、マグネシウム又はマグネシウム合金を固体から昇華させる蒸発法を用いてもよい。

また、純マグネシウムは衝撃の吸収性が極めて高いという特性がある。よって、被包装材料が極めて繊細で、外部からの衝撃をきらうものであるとき、包材を適切な厚さとすれば、本発明による包装用シートは極めて有効となる。

15

産業上の利用可能性

以上のように、本発明にかかるマグネシウムフィルムを備えた複層シートは、食品包装用の袋体や、医薬品の包装材料、注射器などの医療機器の包装材料として極めて有用であり、更に、被包装材料が外部からの衝撃をきらうものであるとき、本発明による包装用シートは極めて有効である。

20

請 求 の 範 囲

1. 基材層と、該基材層上に一体化された金属フィルム層を少なくとも備える複層シートにおいて、

5 該金属フィルム層は、マグネシウム又はマグネシウム合金製であることを特徴とする複層シート。

2. 該金属フィルム層は、蒸発法又は蒸着法又は電子ビーム法又はスパッタ法によって、該基材層上に形成されることを特徴とする請求項 1
10 記載の複層シート。

3. 基材層と、該基材層上に一体化された金属フィルム層を備える複層シートにより少なくとも構成される食品又は医薬品又は器具用包材において、該金属フィルム層は、マグネシウム又はマグネシウム合金製で
15 あることを特徴とする食品用又は医薬品用又は器具用包材。

4. 該金属フィルム層は、蒸発法又は蒸着法又は電子ビーム法又はスパッタ法によって、該基材層上に形成されることを特徴とする請求項 3
20 記載の食品用又は医薬品用又は器具用包材。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/11878

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ B32B15/04, A61J1/00, B65D30/02, B65D65/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ B32B15/04-15/08, A61J1/00, B65D30/02, B65D65/40

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-6432 A (Toppan Printing Co., Ltd.), 13 January, 1998 (13.01.98), Claim 2; Par. Nos. [0002], [0040], [0042] (Family: none)	1-4
E, X	JP 2002-337265 A (Katsuhiro NISHIYAMA), 27 November, 2002 (27.11.02), Claims (Family: none)	1-4

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
20 February, 2003 (20.02.03)

Date of mailing of the international search report
11 March, 2003 (11.03.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B15/04, A61J1/00, B65D30/02, B65D65/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B15/04-15/08, A61J1/00, B65D30/02, B65D65/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2002年

日本国登録実用新案公報 1994-2002年

日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 10-6432 A (凸版印刷株式会社) 1998. 01. 13 【請求項2】、段落【0002】【0040】【0042】 (ファミリーなし)	1-4
EX	J P 2002-337265 A (西山勝廣) 2002. 11. 27 【特許請求の範囲】 (ファミリーなし)	1-4

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

20.02.03

国際調査報告の発送日

11.03.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

細井 龍史



4S

9446

電話番号 03-3581-1101 内線 3430